

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 548 018

(21) N° d'enregistrement national :

83 10655

(51) Int Cl⁴ : A 61 K 7/06; C 07 K 15/00.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28 juin 1983.

(71) Demandeur(s) : Société anonyme dite : L'OREAL — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Gérard Lang et Alain Malaval.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 4 janvier 1985.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appartenants :

(74) Mandataire(s) : Jacques Peusset.

(54) Composition destinée à protéger les cheveux contre les rayonnements ultraviolets et contenant, comme substances actives, des dérivés kératiniques comportant, en greffage, des restes absorbeurs d'ultraviolets.

(57) Cette composition, destinée à traiter et à protéger les cheveux naturels ou sensibilisés contre toute dégradation photochimique, est caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un dérivé kératinique chimiquement modifié, éventuellement après hydrolyse, de poids moléculaire compris entre 500 et 50 000 et répondant à la formule générale :



Y = reste d'une molécule absorbant les UV; P₁, P₂ = restes de ce dernier non modifiés; M⁺ + H⁺, cation métallique, N°(R₂)₄; Q = reste des amino-acides de la kératine; T = O, NH, S; Z = SO₃M⁺, reste obtenu par N— ou S— alcoylation; q compris entre 1 et 5.

FR 2 548 018 - A1

1

COMPOSITION DESTINEE A PROTEGER LES CHEVEUX CONTRE LES RAYONNEMENTS ULTRA-VIOLETS ET CONTENANT, COMME SUBSTANCES ACTIVES, DES DERIVES KERATINIQUES COMPORTANT, EN GREFFAGE, DES RESTES ABSORBEURS D'ULTRA-VIOLETS.

5 La présente invention concerne une composition de traitement et de protection des cheveux vis-à-vis de toute dégradation photo-chimique, et renfermant, à cet effet, des dérivés kératiniques qui ont été chimiquement modifiés de manière à présenter des restes absorbeurs du rayonnement ultra-violet, qui sont greffés sur les chaînes kératiniques.

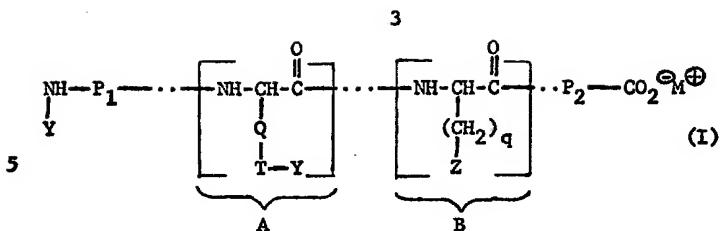
On connaît déjà un grand nombre d'hydrolysats de kératine, qui présentent des propriétés intéressantes en cosmétique pour le traitement du revêtement cutané ou des cheveux. On sait, par ailleurs, greffer sur des chaînes de polymères synthétiques des restes de molécules ayant un effet de filtre vis-à-vis des rayonnements ultra-violets ; ces polymères synthétiques greffés peuvent être utilisés pour réaliser des compositions cosmétiques filtrant les rayonnements solaires nocifs pour la peau ; on a cependant constaté que ces polymères sont généralement peu solubles dans les solvants cosmétiques usuels, qu'ils forment des films dont la texture est trop rigide et qu'ils présentent souvent un pouvoir absorbant des rayonnements U.V. relativement faible, ce qui implique de les inclure en concentration importante dans les compositions qui les contiennent.

La société déposante a déjà proposé, dans la demande de brevet français n° 82 14 480 déposée le 23 Août 1982, un hydrolysat de kératine traité chimiquement et utilisable, simultanément à titre de produit de traitement et de produit de protection de la peau, contre les effets néfastes du rayonnement ultra-violet. Ce produit utilise une chaîne polymérique naturelle comme support pour le greffage de molécules filtrant les rayonnements U.V. Son usage sur la peau conduit donc à bénéficier à la fois de l'effet de traitement dû à la présence des chaînes kératiniques et de l'effet protecteur

dû à la présence des molécules greffées. En outre, les films protecteurs qui sont formés sur la peau ont une souplesse satisfaisante, de sorte que l'utilisation des compositions contenant ces produits est plus agréable que 5 celle des compositions de protection solaire comportant des polymères synthétiques à greffages filtrants.

La société déposante a découvert que les hydrolysats de kératine appartenant à la famille générale de dérivés décrite dans sa demande de brevet précitée ainsi que dans sa 10 demande de brevet déposée le même jour que la présente demande et ayant pour titre "Dérivé protéïnique comportant, en greffage, des restes absorbeurs d'ultra-violets, procédé de préparation et composition le contenant", de même que les kératines modifiées chimiquement, même sans avoir subi au 15 préalable d'hydrolyse, sont utilisables pour réaliser des compositions applicables sur les cheveux naturels ou sensibilisés, afin de filtrer les rayonnements solaires nocifs pour ces derniers, l'effet filtrant de ces kératines étant supérieur à celui des polymères synthétiques que l'on connaît 20 déjà pour cette application. On entend par "cheveux sensibilisés", des cheveux ayant subi un traitement de permanente, de coloration ou de décoloration.

La présente invention a donc pour objet une composition destinée à traiter et à protéger, vis-à-vis de toute 25 dégradation photo-chimique, les cheveux naturels ou sensibilisés, caractérisée par le fait qu'elle contient, en présence d'un support approprié, une quantité efficace d'au moins un dérivé kératinique chimiquement modifié ayant un poids moléculaire compris entre environ 500 et 50 000 et répondant à la 30 formule générale suivante :



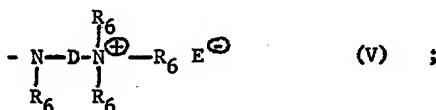
formule dans laquelle :

- Y est un reste d'une molécule absorbant le rayonnement ultra-violet ;
- 10 - P_1 et P_2 sont des restes du dérivé kératinique non acylés et non modifiés chimiquement par addition ou substitution nucléophile ;
- M^{\oplus} représente H^{\oplus} , un cation dérivant d'un métal alcalin ou du magnésium ou $N^{(\oplus)}(R_2)_4$, formule dans laquelle les radicaux R_2 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou un radical hydroxyal-kyle ayant au plus 4 atomes de carbone ;
- 15 - Q est un reste alkyle, aryle ou aralkyle des amino-acides constitutifs de la kératine ;
- T représente O, NH ou S ;
- Z est :
 - . un reste $SO_3^{\ominus} M^{\oplus}$, le cation M^{\oplus} ayant la même signification que ci-dessus ;
- 20 - ou SR_3 , formule dans laquelle R_3 représente :
 - $(CH_2)_p - CH - CO_2^{\ominus} M^{\oplus}$ (III) ;
 - $(CH_2)_p - CH - SO_3^{\ominus} M^{\oplus}$ (III) ;
- 25 - ou $(CH_2)_p - CH - CO - R_5$ (IV) ,

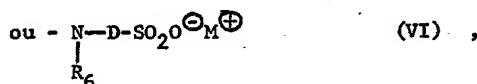
4

formules dans lesquelles p est un entier compris entre 0 et 5 (bornes incluses) ; R₄ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone et R₅ représente :

5



10



formules dans lesquelles D est un groupement alkylène linéaire ou ramifié comportant au total de 2 à 10 atomes de carbone, le cation M⁺ ayant la même signification que ci-dessus, les radicaux R₆ étant identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant au plus 4 atomes de carbone, E⁻ étant un ion halogénure, ou un ion carboxylate, sulfonate ou sulfate, dont le squelette carboné comporte jusqu'à 10 atomes de carbone :

. ou encore un reste aminé provenant d'un aminoacide basique de la kératine mono- ou di- substitué par un reste R_3 , R_3 ayant la même signification que ci-dessus ;

- q est un nombre entier compris entre 1 et 5 (bornes incluses), sauf que, lorsque Z représente un reste $\text{SO}_3 \Theta M^{\oplus}$ ou SR_3 , q est nécessairement égal à 1 ;

- les motifs A représentant de 1 à 70 % en poids du dérivé kératinique ;

- les motifs B représentant de 0 à 15 % en poids du dérivé
30 kératinique.

La kératine à partir de laquelle le dérivé kératique est obtenu.

La kératine à partir de laquelle le dérivé keratique de formule (I) est préparé peut provenir de différentes sources. Ainsi, la kératine de base peut être issue d'une matière d'origine animale prise dans le groupe formé par les cheveux,

la laine, la corne, les poils ou soies et les plumes.

Par ailleurs, le dérivé kératinique peut être un hydrolysat de kératine, lequel a été modifié chimiquement par le greffage des restes absorbeurs d'ultra-violets, après 5 l'hydrolyse qui lui a donné naissance.

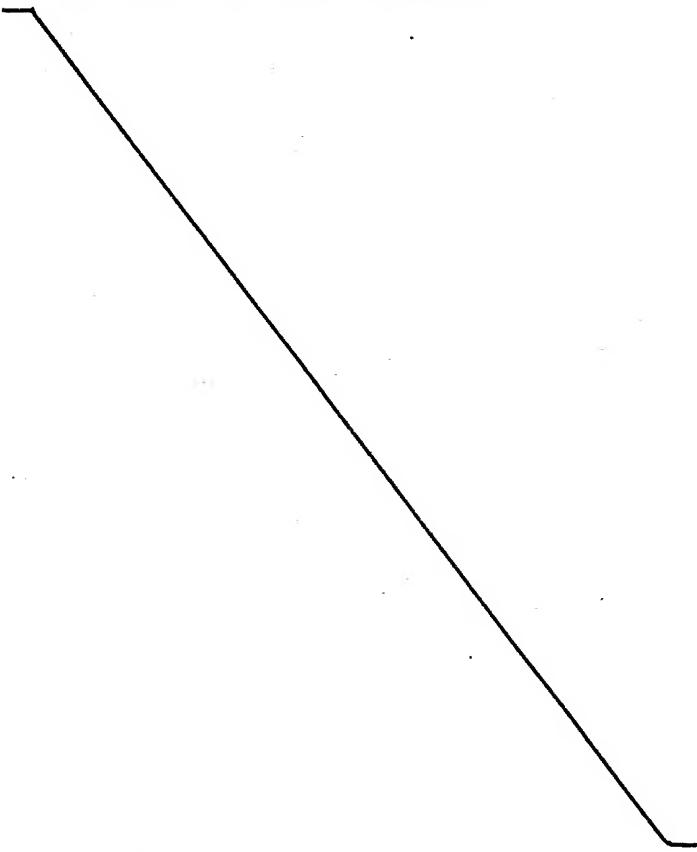
D'une manière préférentielle, le reste Y du dérivé kératinique chimiquement modifié de formule (I) appartient au groupe constitué par les radicaux suivants :

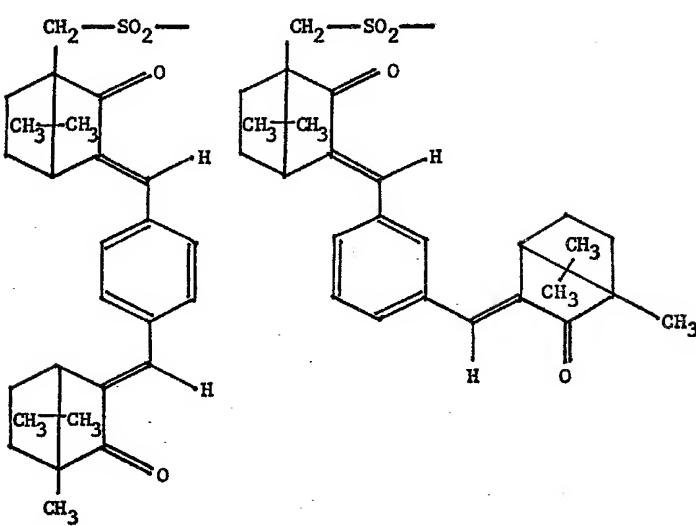
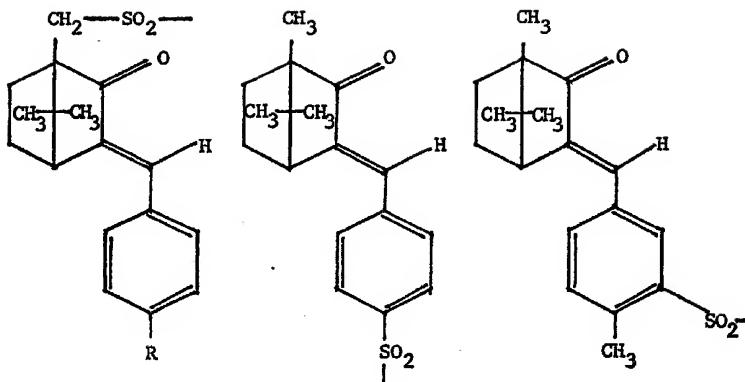
- un reste cinnamoyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs ;
- un reste para dialkylamino benzoyle ;
- un reste salicyloyle ;
- un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé du benzylidène-camphre éventuellement substitué sur le noyau aromatique par un ou plusieurs radicaux alkyle, alcoxy inférieurs, sulfonique ou par un radical alcényle portant un ou plusieurs restes alcooxy-carbonyle et/ou éventuellement substitué sur l'atome de carbone en position 10 du camphre par un groupe sulfonique ;
- 15 20 - un reste sulfonyle provenant d'un radical iso- ou téréphthalylidène-camphre éventuellement substitué ;
 - un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique, dérivé d'absorbeur hétérocyclique appartenant au groupe formé par les aryl-2 benzimidazoles, aryl-2 benzfuranes, aryl-2 benzoxazoles, aryl-2 benzotriazoles et aryl-2 indoles ;
 - un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique, dérivé d'absorbeur appartenant à la famille des hydroxy-benzophénones ;
- 25 30 - un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure coumarinique carboxylique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou alcoxy inférieurs ;
 - un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure mono ou di-phényl-cyano-acrylique, éventuellement substitué sur le 35 (ou les) noyau(x) aromatique(s) ;

6

- un reste acyle ou sulfonyle dérivé d'un absorbeur de structure dibenzoylméthane éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy ou alkyle inférieurs.

- On préfère notamment que le groupement Y- du
5 dérivé kératinique chimiquement modifié appartienne au groupe constitué par les radicaux suivants :



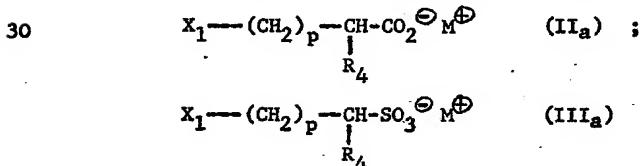


On préfère également que le dérivé kératinique, chimiquement modifié, ait un poids moléculaire compris entre 5 000 et 30 000.

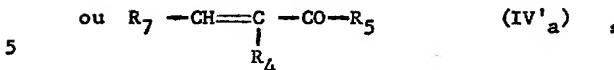
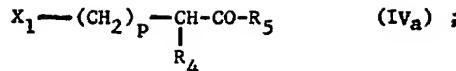
De la même façon, lorsque Z représente SR₃, on 5 préfère que p soit égal à 0 et que R₄ soit un atome d'hydrogène dans les formules (II) et (IV).

- Pour préparer les dérivés kératiniques chimiquement modifiés de formule (I), on procède de la façon suivante :
- éventuellement, en premier lieu, on soumet la kératine de 10 départ à une hydrolyse acide ou enzymatique, de manière que le poids moléculaire de l'hydrolysat obtenu soit compris entre environ 500 et 50 000 ;
 - en second lieu, on réalise le greffage sur la molécule de kératine, éventuellement hydrolysée, de restes absorbeurs des 15 rayonnements ultra-violets, en faisant réagir sur la totalité ou sur une partie des groupements amino, alcool ou thiol de la kératine éventuellement hydrolysée, un ou plusieurs composés répondant à la formule suivante :
Y-X'
- 20 formule dans laquelle X' représente un atome d'halogène et Y a la même signification que précédemment ;
-

- éventuellement, en troisième lieu, et dans le cas où il 25 reste des fonctions amine disponibles après le greffage chimique des restes absorbeurs des rayonnements ultra-violets, on procède à une phase de N-alcoylation au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des formules suivantes :



9



formules dans lesquelles X_1 représente un atome d'halogène, R_4 , R_5 et p ont les significations données précédemment, et R_7 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur

10 comportant au plus 4 atomes de carbone ;

- éventuellement, en quatrième lieu, ou bien, on oxyde tout ou partie des ponts disulfure des groupements cystine de la kératine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s), de façon à obtenir des groupements acides- SO_3H , cette oxydation

15 étant suivie ou non d'une salification des groupements acides- SO_3H précités ; ou bien on réduit tout ou partie des ponts disulfure des groupements cystine de la kératine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s), de façon à obtenir des groupements thiol, cette réduction étant suivie d'une S-alcoylation au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des formules (II_a), (III_a), (IV_a) et (IV'_a) définies ci-dessus.

Le procédé de préparation du dérivé kératinique comporte des phases successives, à savoir éventuellement une 25 première phase d'hydrolyse, une seconde phase de greffage chimique, éventuellement une troisième phase de N-alcoylation, et, éventuellement une quatrième phase, soit d'oxydation, soit de S-alcoylation sur des groupements-SH réduits. Les phases 2, 3 et 4 peuvent être interverties.

30 La première phase éventuelle du procédé de préparation peut être une hydrolyse acide classique ou une hydrolyse enzymatique au moyen d'enzymes protéolytiques connues (protéinase "PSF 2019", pronase, trypsine, papaïne, etc...). Les conditions opératoires de l'hydrolyse diffèrent selon 35 l'enzyme utilisée, en ce qui concerne le pH et le rapport

enzyme/substrat.

La deuxième phase du procédé de préparation consiste notamment en une acylation qui a pour but de greffer sur les sites réactifs amino, alcool ou thiol de la kératine éventuellement hydrolysée des restes acyle ou sulfonyle provenant d'une ou plusieurs molécules absorbant le rayonnement ultra-violet. L'acylation est opérée de façon classique à l'aide d'un halogénure, notamment d'un chlorure d'acide en milieu alcalin.

La troisième phase éventuelle du procédé de préparation peut consister en une N-alcoylation opérée au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des formules (II_a), (III_a), (IV_a) ou (IV'_a) indiquées ci-dessus. L'agent de N-alcoylation utilisé répond avantageusement à la formule suivante X₁-CH₂-CO₂[⊖]M[⊕], X₁ et M[⊕] ayant les significations ci-dessus indiquées. L'agent de N-alcoylation préféré est l'acide monochloracétique.

La quatrième phase éventuelle du procédé peut consister soit en une oxydation des liaisons disulfure des groupements cystine de la kératine, soit encore en une S-alcoylation des groupements -SH obtenus par réduction préalable des ponts disulfure de la kératine par une solution d'un agent réducteur de type classique tel que, par exemple, un thioglycolate de métal alcalin ou le thioglycolate d'ammonium.

L'oxydation de la kératine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s) permet, après avoir rompu les ponts disulfure des groupements cystine de la kératine, de les convertir en groupements acide cystéique. L'oxydation est avantageusement effectuée en milieu acide au moyen d'un agent oxydant, tel que l'eau oxygénée ou un peracide. L'oxydation peut être, éventuellement, suivie d'une salification du groupement -SO₃H.

La S-alcoylation est opérée au moyen d'un agent d'alcoylation qui répond à l'une des formules (II_a), (III_a), (IV_a) ou (IV'_a) indiquées ci-dessus, les agents préférés et l'agent

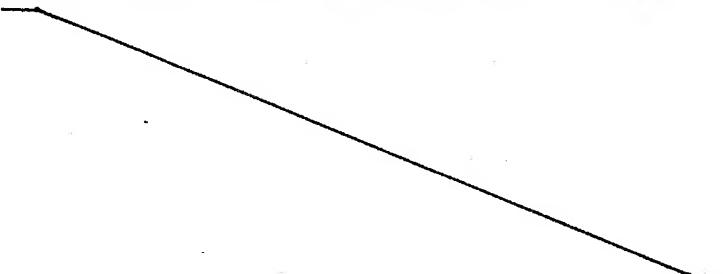
11

particulièrement préféré étant ceux indiqués à propos de la N-alcoylation.

- Les composés de l'invention filtrent le rayonnement solaire dans une zone de longueurs d'onde qui est
5 fonction de la nature du filtre greffé sur le dérivé kératinique.

Ainsi, lorsque Y- représente un reste cinnamoyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe alcoxy, un reste p-dialkylamino benzoyle, un reste salicyloyle, un
10 reste acylé provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé du benzylidène-camphre, un reste sulfonyle provenant d'un radical isophtalylidène-camphre, un reste acylé provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé des aryl-2 benzimidazoles, aryl-2 benzofurannes, aryl-2 benz-
15 xazoles, aryl-2 benzotriazoles, aryl-2 indoles, des hydroxy benzophénones ou un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure coumarinique carboxylique, les composés absorbent généralement dans une zone de longueurs d'onde comprise entre 280 et 320 nm.

20 Lorsque Y- représente un reste sulfonyle provenant d'un radical téraphthalylidène-camphre, un reste acylé provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé d'aryl-2 benzotriazoles, d'hydroxy benzophénones ou un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure mono ou diphenyl cyano-
25 acrylique, les composés absorbent généralement dans une zone de longueurs d'onde comprise entre 320 et 380 nm.



Lorsque Y- représente un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure dibenzoylméthane éventuellement substitué, les composés absorbent généralement dans une zone de longueurs d'onde comprise entre 300 et 380 nm.

5 Le(s) composé(s) de formule (I) est (sont) présent(s) dans la composition selon l'invention, de préférence, dans des proportions en poids comprises entre 0,5 et 15 % par rapport au poids total de la composition. Par ailleurs, il(s) est (sont) solubilisés dans un solvant choisi dans le groupe 10 constitué par l'eau, les monoalcools ou polyols inférieurs et les solutions hydro-alcooliques. Les mono ou polyalcools plus particulièrement préférés sont choisis parmi l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol ou la glycérine.

Les compositions destinées à protéger et à traiter 15 les cheveux naturels ou sensibilisés vis-à-vis des rayonnements ultra-violets qui font l'objet de la présente invention peuvent contenir les adjuvants habituellement utilisés dans ce type de compositions, tels que plus particulièrement des agents de surface non-ioniques, anioniques, cationiques ou 20 amphotères bien connus de l'état de la technique, des huiles ou cires animales, minérales, végétales ou synthétiques, des dérivés siliconés, des alcools gras, des résines anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères habituellement utilisées en cosmétique, des émulsifiants, des filtres solaires compatibles avec les 25 composés de formule (I), des solvants organiques, des épaisseurs, des opacifiants, des conservateurs, des séquestrants, des antioxydants, des parfums, des nacrants, des colorants, des agents de modification du pH, des réducteurs, des électrolytes, des oxydants, des substances naturelles, des agents 30 antiséborrhéiques, des agents anti-gras, des agents anti-pelliculaires, des agents de restructuration, des substances actives pouvant avoir une action au niveau du traitement, du soin ou de la protection des cheveux.

Ces compositions peuvent en particulier être utilisées comme shampoings, comme produits de coloration,

comme compositions à rincer à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, comme lotion coiffante ou restructurante, comme lotion traitante telle que antiséborrhéique, antipellulaire, comme lotion pour brushing, comme laque pour cheveux, comme lotion de mise en plis, comme compositions de permanente.

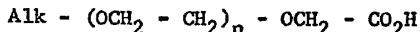
Lorsque les compositions constituent des shampoings, ceux-ci sont essentiellement caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins un agent de surface anionique, non-ionique ou amphotère ou leur mélange, et un composé de formule (I), en milieu aqueux. Ces compositions peuvent également contenir différents adjuvants -----

----- tels que des agents de surface cationiques, des colorants dans le cas des shampoings colorants, des conservateurs, des agents épaisseurs, des agents stabilisateurs de mousse, des synergistes, des agents adoucissants, des séquestrants, des polymères anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques, des parfums, des dérivés protéiniques, des substances naturelles, des huiles ainsi que tout autre adjuvant utilisé dans un shampooing. Dans ces shampoings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 2 et 50 % en poids.

Parmi les détergents non ioniques, on peut citer en particulier les produits de condensation d'un mono-alcool, d'un α -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol, tels que par exemple les tensio-actifs non ioniques, décrits dans les brevets français 2 091 516, 2 328 763, 1 477 048 ; ainsi que les alcools, alcoylphénols, ou acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaînes grasses comportant de 8 à 18 atomes de carbone contenant le plus souvent 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des

éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras du sorbitol, des esters d'acides gras du saccharose, des alkyléthers de glycoside.

- Les tensio-actifs anioniques qui peuvent être utilisés éventuellement en mélange avec les tensio-actifs non -ioniques sont choisis en particulier parmi les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amines ou les sels d'amino-alcools, des composés suivants :
- les alcoylsulfates, les alcoyléther sulfates, alcoylamides sulfates et alcoylamido éther-sulfates, alcoylarylpolyéther-sulfates, monoglycérides sulfates,
 - les alcoylsulfonates, alcoylamides sulfonates, alcoylaryl-sulfonates, α -oléfines sulfonates,
 - les alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamide sulfosuccinates,
 - les alcoylsulfosuccinamates,
 - les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérol carboxylates,
 - les alcoylphosphates, alcoylétherphosphates,
 - les alcoylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoylamidopolypeptidates, alcoylséthionates, alcoyltaurates,
 - le radical alcoyle de tous ces composés comportant de 12 à 18 atomes de carbone,
 - les acides gras tels que les acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah, ou d'huile de coprah hydrogéné, des acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la formule :



- où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15. On peut également utiliser tout autre détergent anionique non cité ci-dessus bien connu dans l'état de la technique.

Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent

être utilisés, on peut citer plus particulièrement des alcoyl-amino, mono et dipropionate de bétaines telles que les N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfobétaines, N-alcoylamido-bétaines, des cycloimidinium comme les alcoylimidazolines, les 5 dérivés de l'asparagine. Le groupement alcoyle dans ces tensio-actifs comporte, de préférence, au maximum 22 atomes de carbone.

Lorsque les compositions selon l'invention constituent des lotions non rincées (lotions de mise en plis, pour le brushing ...), elles comprennent, généralement en 10 solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un polymère cationique, anionique, non ionique, amphotère ou leur mélange dans des quantités comprises généralement entre 0,1 et 10 % et, de préférence, entre 0,1 et 3 % en poids.

Lorsque les compositions sont des lotions rincées, 15 elles sont appliquées avant ou après coloration, avant ou après décoloration, avant ou après permanente, avant ou après shampooing ou entre deux temps du shampooing, puis rincées après un temps de pose.

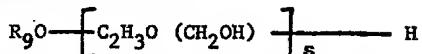
Ces compositions peuvent être des solutions aqueuses 20 ou hydroalcooliques comprenant éventuellement des tensio-actifs, des émulsions ou des gels. Ces compositions peuvent également être pressurisées en aérosol.

Les tensio-actifs pouvant être utilisés dans les 25 solutions sont essentiellement des tensio-actifs non ioniques ou cationiques du type de ceux décrits ci-dessus pour les compositions de shampooing et en particulier des produits de condensation d'un monoalcool, d'un α -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que par exemple des composés de formule :

30 $R_g - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} - [\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O}]_r - \text{H}$
 dans laquelle R_g désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter 35 des groupements éthers, thioéthers et hydroxyméthylène et r

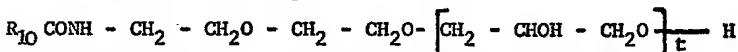
16

désigne une valeur statistique variant de 1 à 10 inclus ; des composés de formule :



dans laquelle R_9 désigne un radical alcoyle, alcényle ou

- 5 alcoylaryle et s désigne une valeur statistique variant de 1 à 10 inclus ; des composés de formule :



dans laquelle R_{10} est un radical aliphatique pouvant compor-

- 10 ter éventuellement un ou plusieurs groupements OH ayant de 8 à 30 atomes de carbone, t représente un nombre entier ou

décimal compris entre 1 et 5.

On peut utiliser également des alcools, des alcoyl-
phénols, des acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à
chaine grasse ayant entre 8 et 18 atomes de carbone et
15 comportant le plus souvent 2 à 15 moles d'oxyde d'éthylène.
La concentration en agents tensio-actifs peut varier entre
0,1 et 10 % et, de préférence, de 0,5 à 7 % en poids.

On peut ajouter à ces compositions, des polymères
non ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères et éven-
20 tuellement des tensio-actifs anioniques ou amphotères.

Lorsque les compositions se présentent sous forme
d'émulsion, elles peuvent être non ioniques ou anioniques.
Les émulsions non ioniques sont constituées principalement
25 d'un mélange d'huiles et/ou d'alcools gras et d'alcools
gras polyéthoxylés tels que les alcools stéarylques ou
cétystéarylques polyéthoxylés en présence d'eau. On peut
ajouter à ces compositions des agents de surface cationiques
ou des polymères cationiques.

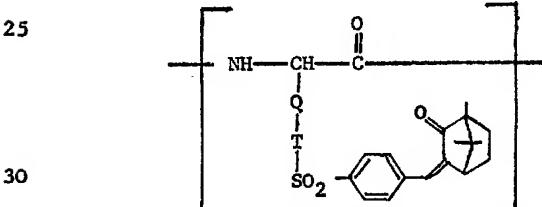
Les émulsions anioniques sont constituées à partir
30 de savons et contiennent le (ou les) composé(s) de formule
(I) de nature anionique ou non ionique.

Quand les compositions se présentent sous forme de gels, elles contiennent des épaississants en présence ou non de solvants. Les épaississants utilisables peuvent être l'alginate de sodium ou la gomme arabique ou des dérivés cellulaires tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose. On peut ainsi également obtenir un épaississement des lotions par mélange de polyéthylèneglycol et de stéarate ou distéarate de polyéthylèneglycol ou par un mélange d'esters phosphoriques et d'amides.

La concentration en épaississants peut varier de 5 à 30 % et, de préférence, de 0,5 à 15 % en poids.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire ci-après, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre.
Exemple 1 :

Préparation d'un hydrolysat de formule (I), formulé dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral de motifs A est d'environ 40 %, M[⊕] représente H[⊕] et le motif A a pour formule :



Q représentant les groupes alkyle, aryle ou aralkyle des amino acides de la kératine et T représentant NH ou O.

Première étape : Extraction de la kératine à partir de plumes de poulet.

Dans un réacteur de 4 litres, on introduit 100 g de plumes de poulet lavées, 2,1 litres de diméthyl-formamide et 860 cm³ d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 8 heures puis filtré à chaud. Le filtrat est dilué avec 15 litres d'eau et le précipité est isolé par filtration. La kératine ainsi obtenue contient entre 60 et 80 % d'eau.

10 taux analogues entre les plumes de poulet non traitées et la kératine extraite. Dans les deux cas, le taux de cystine est voisin de 7 % (compris entre 6,5 et 7,5 suivant la matière de départ).

Deuxième étape : Hydrolyse enzymatique de la kératine.

On utilise comme matière de départ une kératine obtenue comme indiqué dans la première étape ci-dessus décrite. On réalise une suspension de 5 kg de kératine à 30 % en poids dans 3,5 litres d'eau perméée ; on amène 20 cette suspension à 40°C ; on amène le pH à 8,6 par addition d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids.

On ajoute en une seule fois 48 g de protéinase "PSF 2019" et on agite pendant 3 heures à 40°C + 1°C en maintenant le pH à 8,4-8,6 par addition d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids. Le pH de la solution obtenue est alors ajusté à 7,5 par addition d'acide chlorhydrique concentré et l'enzyme est désactivé par chauffage à 95°C pendant 5 minutes. On refroidit rapidement jusqu'à température ambiante, on centrifuge, on filtre le liquide 30 surnageant sur celite et on lyophilise la solution.

On obtient ainsi 1375 g d'une poudre beige hydro-soluble. Le rendement est d'environ 92 %.

Troisième étape : Greffage d'une molécule à effet filtrant.

35 On introduit dans un réacteur de 2 litres thermos-

taté à 20°C + 0,2°C les produits suivants :

- 110 g de kératine hydrolysée obtenue à la 2ème étape
- 250 cm³ d'eau
- 250 cm³ d'acétone

5 - 10 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids (le pH est ainsi amené à 9).

On ajoute ensuite 82 g (0,24 mole) de chlorure d'acide de l'acide benzylidène-3 camphosulfonique-4' par petites quantités en 1 heure, le pH étant maintenu entre 10 8,9 et 9,2. La réaction est complète après 6 heures d'agitation. Le pH de la solution est alors amené à 2,5 par addition de 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après dilution dans 2 litres d'eau, on obtient une gomme, qui est décantée puis reprise dans 500 cm³ d'eau et triturée jusqu'à cristallisation complète. On filtre, on réempête dans 500 cm³ d'eau, on lave deux fois de suite dans 400 cm³ d'eau, on broie finement et on sèche par lyophilisation après dissolution dans l'eau à pH 7.

On obtient ainsi 95 g d'une poudre beige. Le rendement est d'environ 60 %.

Exemple 2 :

Préparation d'un hydrolysat de formule (I) contenant 40 % en poids de motifs A et 2,5 % en poids de motifs B, M[⊕] représentant H[⊕], le motif A ayant la même formule que dans l'exemple 1, le motif B comportant un groupement Z de formule -SCH₂COOH.

Première étape : Réduction de la cystine en cystéine.

On utilise comme produit de départ le produit obtenu à la fin de l'exemple 1. On agite pendant 20 heures à température ambiante et sous azote les produits suivants :

- 42 g du produit obtenu à l'exemple 1
- 210 cm³ d'eau
- 3,1cm³ d'acide thioglycolique à 95 % en poids
- 35 - soude en quantité suffisante pour amener le pH à 9-9,5.

20

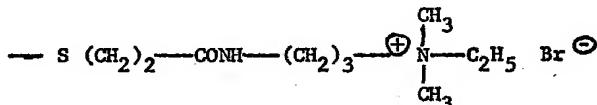
Deuxième étape : S-carboxyméthylation.

On ajoute à la solution obtenue à la fin de la première étape de cet exemple 12,3 g d'acide monochloracétique (0,13 mole) ; on ajuste le pH à 9-9,5 et on agite pendant 2 heures à température ambiante. On acidifie alors à pH 2-2,5, on dilue à l'eau, on filtre le précipité, on lave à l'eau jusqu'à pH 6, on dissout dans l'eau à pH 7 et on lyophilise.

On obtient ainsi une poudre beige. Le rendement 10 est d'environ 88 %.

Exemple 3 :

Préparation d'un hydrolysat de formule (I), comportant 39 % en poids de motifs A, 3 % en poids de motifs B, M[⊕] représentant H[⊕], A ayant la même signification que dans l'exemple 1, B comportant un radical Z ayant la signification :



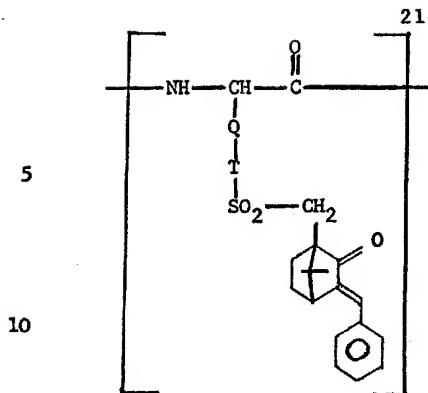
20

On utilise comme produit de départ la solution obtenue à la fin de la première étape de l'exemple 2. On ajoute à cette quantité de solution 34,5 g (0,13 mole) de bromure de diméthyl-éthylammonio-1 acrylamido-3 propane 25 et on agite pendant 4 heures à température ambiante et à pH 9-9,5.

Après acidification par une solution d'acide chlorhydrique diluée, on filtre, on effectue plusieurs lavages successifs, on dissout à pH 7 et on lyophilise. On obtient ainsi 31 g d'une poudre beige. Le rendement est de 74 % environ.

Exemple 4 :

Préparation d'un hydrolysat de formule (I) comprenant 30 % en poids de motifs A correspondant à la formule :



où Q représente les groupes alkyle, aryle ou aralkyle des amino-acides de la kératine et T représente NH ou O, M⁺ ayant la signification H⁺, le taux de motifs B étant nul.

On utilise comme matière première de départ l'hydrolysat obtenu à la fin de la deuxième étape de l'exemple 1. On introduit dans un réacteur de 2 litres thermostaté à $20^{\circ}\text{C} + 0.2^{\circ}\text{C}$ les produits suivants :

- 20 - 70 g de kératine hydrolysée obtenue à la fin de la deuxième étape de l'exemple 1

 - 175 cm³ d'eau
 - 175 cm³ d'acétone
 - 5 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 30 % en poids

25 - 54 g de chlorure d'acide de l'acide benzylidène-3 camphosulfonique-10 (0,16 mole).

Après 2 heures d'agitation, il apparaît un précipité de benzylidène-3 camphosulfonate de sodium-10, qui est éliminé par filtration.

- 30 Le filtrat est traité comme à la troisième étape de l'exemple 1. On obtient 36 g d'une poudre beige. Le rendement est d'environ 34 %.

Exemple 5 :

Préparation d'un hydrolysat de formule (I) comprenant 33 % en poids de motifs A ayant la même formule que dans

22

l'exemple 4 et 3,5 % en poids de motifs B, le groupement Z apparaissant dans les motifs B ayant la signification
 - SCH_2COOH , M^\oplus représentant H^\oplus .

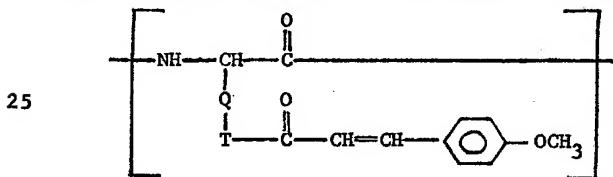
On réalise le mélange suivant :

- 5 - 23 g du produit obtenu à la fin de l'exemple 4
- 200 cm³ d'eau
- 2,95 cm³ d'acide thioglycolique à 95 % en poids
- solution aqueuse de soude à 30 % en poids en quantité suffisante pour amener le pH à 9-9,5.

10 On agite pendant 20 heures à température ambiante et sous azote. On ajoute ensuite 11,34 g (0,12 mole) d'acide monochloracétique et on ajuste le pH à 9-9,5 avec une solution aqueuse de soude à 30 % en poids. Après 4 heures d'agitation, on filtre un léger insoluble, on acidifie le filtrat 15 à pH 2-2,5 ; on dilue à l'eau ; on filtre le précipité ; on lave à l'eau jusqu'à pH 6 ; on dissout dans l'eau à pH 7 puis on lyophilise. On obtient ainsi 20 g de poudre beige. Le rendement est d'environ 87 %.

Exemple 6 :

- 20 Préparation d'un hydrolysat de formule (I) contenant 14,5 % de motifs A correspondant à la formule



- formule dans laquelle Q représente les groupes alkyle, aryle, aralkyle des amino-acides de la kératine et T représente 30 NH ou O, le taux de motifs B étant nul, M^\oplus représentant H^\oplus .

Dans un réacteur de 2 litres thermostaté à 10 + 0,2°C, on introduit les produits suivants :

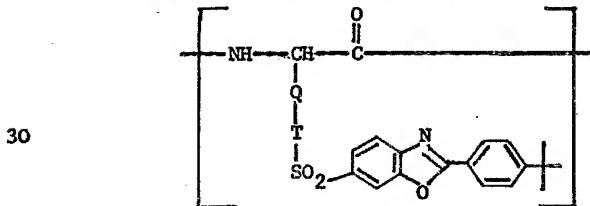
- 53 g de produit obtenu à la fin de la deuxième étape de 35 l'exemple 1

- 125 cm^3 d'eau
- 125 cm^3 d'acétone
- solution aqueuse de soude à 30 % en poids en quantité suffisante pour amener le pH à 9.

- 5 On ajoute ensuite en 1 heure 29 g (0,147 mole) de chlorure d'acide de l'acide p-méthoxycinnamique ; on maintient pendant 2 heures, d'une part, l'agitation et la température et, d'autre part, le pH à une valeur comprise entre 8,5 et 9.
- 10 On laisse ensuite revenir à la température ambiante en 2 heures ; on acidifie à pH 6 par une solution d'acide chlorhydrique 6 fois normale ; on filtre le précipité d'acide p-méthoxycinnamique formé ; on lave par deux fois avec 200 cm^3 d'eau et on acidifie le filtrat à pH 5,5. Celui-ci
- 15 est alors extrait par trois fois 300 cm^3 d'éther puis précipité par acidification à pH 2,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré puis par dilution dans 500 cm^3 d'eau.
- 20 On obtient une gomme ; la gomme est décantée et reprise à l'eau ; le précipité obtenu est filtré et lavé à l'eau jusqu'à pH 6. Après broyage, dissolution dans l'eau à pH 7 et lyophilisation, on obtient 25 g d'une poudre beige. Le rendement est de 33 %.

Exemple 7 :

- Préparation d'un hydrolysat de formule (I) comportant 30 % de motifs A, les motifs A ayant la formule



formule dans laquelle Q représente les groupes alkyle, aryle, aralkyle des amino-acides de la kératine, T représente NH ou O, le taux de motifs B étant nul, M⁺ représentant H⁺.

- Dans un réacteur de 2 litres thermostaté à 20°C
 $\pm 0,2^\circ\text{C}$, on introduit les produits suivants :
- 50 g de kératine hydrolysée obtenue à la fin de la deuxième étape de l'exemple 1
 - 5 - 250 cm³ d'eau
 - 250 cm³ d'acétone
 - solution aqueuse de soude à 30 % en poids en quantité suffisante pour amener le pH à 9

- En 4 heures, on ajoute 45 g (0,128 mole) de chlorure d'acide de l'acide p-terbutylphénol-2 benzoxazole sulfonique-6 et on agite pendant 48 heures à 20°C en maintenant le pH à 8,5-9. On filtre un léger insoluble, on acidifie à pH 5,5 par une solution d'acide chlorhydrique diluée, on extrait par trois fois 250 cm³ d'éther, on acidifie à pH 2
- 10 15 par de l'acide chlorhydrique demi-normal, on dilue par 1 litre d'eau et on décante la gomme obtenue.

- La gomme est ensuite reprise à l'eau ; le précipité obtenu est filtré et lavé à l'eau jusqu'à pH 6. Après broyage, dissolution dans l'eau à pH 7 et lyophilisation, on obtient 13 g d'une poudre beige. Le rendement est d'environ 15 %.
- 20

Le tableau 1 donne un certain nombre de propriétés des hydrolysats obtenus dans les exemples 1 à 7.

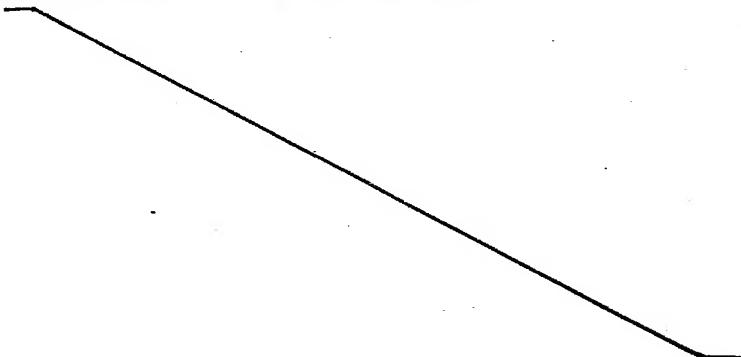


TABLEAU I

5
10
15
20
25
30

| Exemples | Solubilité dans H ₂ O à pH 7 (en po'ds) | U.V. H ₂ O | | % filtre fixé déterminé par hydrolyse | % matière protéique | Amino-acides libres |
|----------|--|-----------------------|----------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|
| | | λ _{max} (nm) | * E (1%) | | | |
| 1 | ≥ 20 % | 300 | 225 | 30 % | 40 % | 41 % |
| 2 | ≥ 20 % | 297 | 302 | 40 % | 40 % | 43 % |
| 3 | ≥ 20 % | 300 | 308 | 41 % | 39 % | 38,5 % |
| 4 | ≥ 20 % | 300 | 207 | 31 % | 30 % | 48,5 % |
| 5 | ≥ 20 % | 297 | 286 | 41 % | 33 % | 58,3 % |
| 6 | ≥ 20 % | 310 | 215 | 15 % | 14,5 % | 76 % |
| 7 | ≥ 20 % | 302 | 375 | 27 % | 30 % | 40,4 % |

* E (1 %) représente la densité optique, mesurée à la longueur d'onde du maximum d'absorption, pour une solution aqueuse contenant 1 % en poids de produit filtrant.

Exemple 8 :

On prépare un shampooing ayant la formulation suivante :

| | | |
|--|-----|---|
| - Composé de l'exemple 1 | 1,2 | g |
| 5 - Alcoyl(C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthanolamine.... | 8,0 | g |
| - Dérivé cycloimidazolinique de l'huile de coco, vendu sous la dénomination "MIRANOL C2M" par la Société "MIRANOL" | 4,0 | g |
| - pH ajusté par HCl à 7,5 | | |
| 10 Eauq.s.p..... | 100 | g |

Appliqué sur cheveux naturels, ce shampooing apporte douceur et brillance à la chevelure.

Appliqué sur cheveux teints, il protège
15 ceux-ci des agents atmosphériques extérieurs.

Exemple 9 :

On prépare un shampooing ayant la formulation suivante :

| | | |
|---|-----|---|
| - Composé de l'exemple 3 | 1,5 | g |
| 20 - Tensio-actif non ionique de formule : R-CHOH-CH ₂ -O-(CH ₂ -CHOH-CH ₂ -O) _n -H où R repré- sente un mélange de radicaux alkyle en C ₉ -C ₁₂ et n représente une valeur statistique moyenne de 3,5..... | 8 | g |
| 25 - Diéthanolamide laurique..... | 1,5 | g |
| - NaCl..... | 3,5 | g |
| - pH ajusté à 7,3 | | |
| 30 - Eau...q.s.p..... | 100 | g |

Appliqué sur cheveux teints, ce shampooing apporte douceur et démêlage et les protège des agents atmosphériques extérieurs.

Exemple 10 :

On prépare un après-shampooing (rinse) ayant la formulation suivante :

| | | |
|--|-----|---|
| - Composé de l'exemple 5..... | 1 | g |
| 5 - Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 1,5 mole d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO." par la Société "HENKEL" | 3 | g |
| - Mélange d'alcools gras et de produits oxyéthylénés vendus sous la dénomination "POLAWAX GP 200" par la Société "CRODA"..... | 1,5 | g |
| 10 - Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "CELLOSIZE QP 4400" par la Société "UNION CARBIDE" 0,5 g | | |
| - pH ajusté à 7 | | |
| 15 - Eau déminéralisée qsp..... | 100 | g |

Cette composition est appliquée sur cheveux propres et humides pendant 5 à 10 minutes ; la chevelure est ensuite rincée et séchée. Les cheveux sont brillants.

20

Exemple 11 :

On prépare une lotion de mise en plis ayant la formulation suivante :

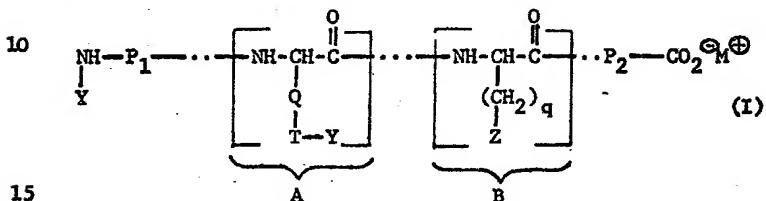
| | | |
|--|-----|---|
| - Composé de l'exemple 4 | 0,8 | g |
| 25 - Copolymère de vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40)..... | 0,5 | g |
| - Bromure de triméthyl cétyl ammonium..... | 0,2 | g |
| - Eau qsp..... | 100 | g |

30

Cette lotion est appliquée sur cheveux propres. Les cheveux séchés se démèlent facilement et sont protégés des agents atmosphériques extérieurs.

REVENDICATIONS

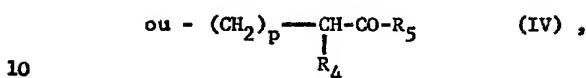
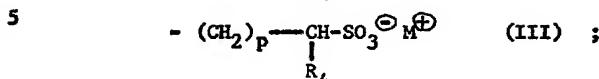
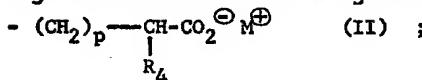
1. Composition destinée à traiter et à protéger les cheveux naturels ou sensibilisés, vis-à-vis de toute dégradation photo-chimique, caractérisée par le fait qu'elle 5 contient, en présence d'un support approprié, une quantité efficace d'au moins un dérivé kératinique chimiquement modifié ayant un poids moléculaire compris entre environ 500 et 50 000 et répondant à la formule suivante :



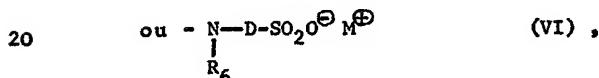
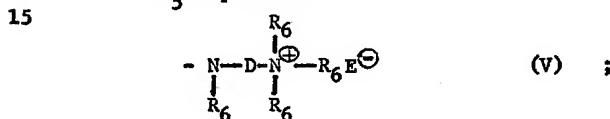
formule dans laquelle :

- Y est un reste d'une molécule absorbant le rayonnement ultra-violet ;
 - P_1 et P_2 sont des restes du dérivé kératinique non acylés et non modifiés chimiquement par addition ou substitution nucléophile ;
 - M^{\oplus} représente H^{\oplus} , un cation dérivant d'un métal alcalin ou du magnésium ou $N^{\oplus}(R_2)_4$, formule dans laquelle les radicaux R_2 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou un radical hydroxyalkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ;
 - Q est un reste alkyle, aryle ou aralkyle des amino-acides constitutifs de la kératine ;
 - T représente O, NH ou S ;
 - Z est :
 - . un reste $SO_3^{\ominus} M^{\oplus}$, le cation M^{\oplus} ayant la même signification que ci-dessus ;

. ou SR_3 , formule dans laquelle R_3 représente :



formules dans lesquelles p est un entier compris entre 0 et 5 (bornes incluses) ; R_4 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone et R_5 représente :



formules dans lesquelles D est un groupement alkylène linéaire ou ramifié comportant au total de 2 à 10 atomes de carbone, le cation M^{\oplus} ayant la même signification que ci-dessus, les radicaux R_6 étant identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant au plus 4 atomes de carbone, E^- étant un ion halogénure, ou un ion carboxylate, sulfonate ou sulfate, dont le squelette carboné comporte jusqu'à 10 atomes de carbone ;

30 . ou encore un reste aminé provenant d'un aminoacide basique de la kératine mono- ou di- substitué par un reste R_3 , R_3 ayant la même signification que ci-dessus ;

35 - q est un nombre entier compris entre 1 et 5 (bornes incluses), sauf que, lorsque Z représente un reste $SO_3^- M^{\oplus}$ ou

SR_3 , q est nécessairement égal à 1 ;

- les motifs A représentant de 1 à 70 % en poids du dérivé kératinique ;

- les motifs B représentant de 0 à 15 % en poids du dérivé kératinique.

5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la kératine à partir de laquelle le dérivé kératinique de formule (I) est préparé est une kératine issue d'une matière d'origine animale prise dans le groupe 10 formé par les cheveux, la laine, la corne, les poils ou soies et les plumes.

15 3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le dérivé kératinique de formule (I) est un hydrolysat de kératine lequel a été modifié chimiquement après l'hydrolyse qui lui a donné naissance.

20 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le reste Y du dérivé kératinique chimiquement modifié de formule (I) appartient au groupe constitué par les radicaux suivants :
- un reste cinnamoyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs ;
- un reste para dialkylamino benzoyle ;
- un reste salicyloyle ;
- un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé du benzylidène-camphre éventuellement substitué sur le noyau aromatique par un ou plusieurs radicaux alkyle, alcoxy inférieurs, sulfonique ou par un radical alcényle portant un ou plusieurs restes alcooxy-carbo-nyle et/ou éventuellement substitué sur l'atome de carbone
25 30 en position 10 du camphre par un groupe sulfonique ;
- un reste sulfonyle provenant d'un radical iso- ou téréphthalylidène-camphre éventuellement substitué ;
- un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé d'absorbeur hétérocyclique appartenant au groupe formé par les aryl-2 benzimidazoles, aryl-2

benzofurannes, aryl-2 benzoxazoles, aryl-2 benzotriazoles et aryl-2 indoles ;

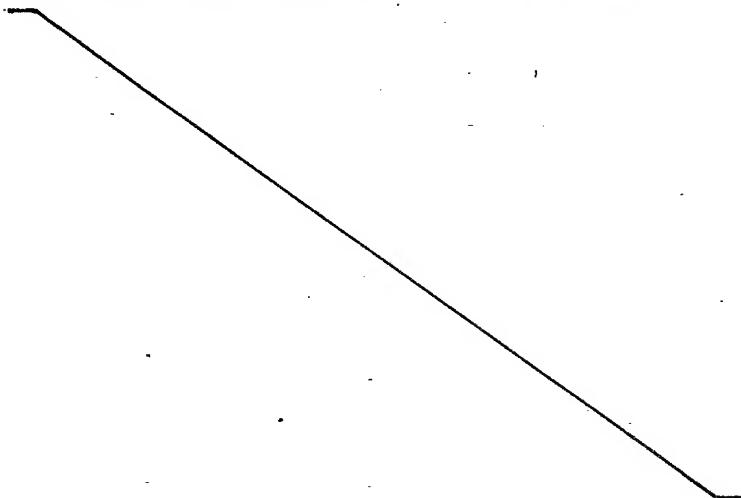
- un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé d'absorbeur appartenant à la famille des hydroxy- benzophénones ;

- un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure coumarinique carboxylique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou alcoxy inférieurs ;

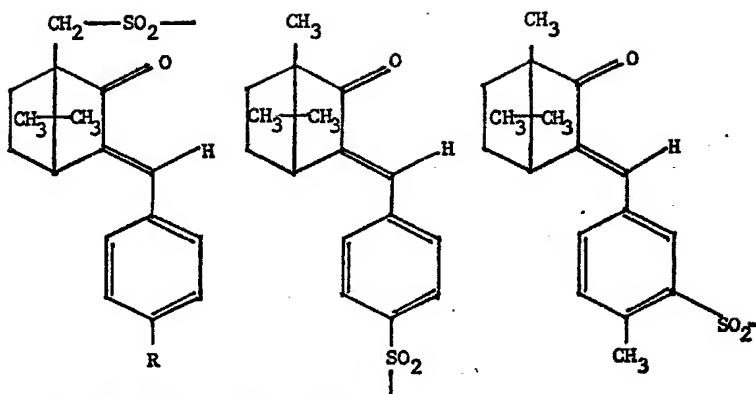
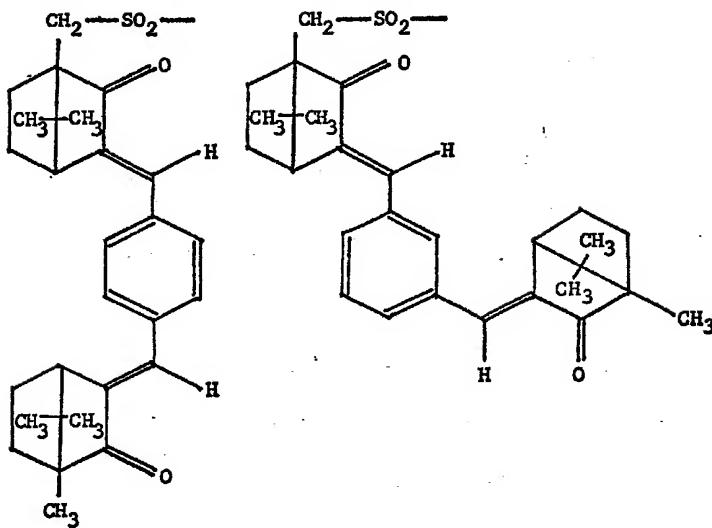
- un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure mono ou di-phényl-cyano-acrylique, éventuellement substitué sur le (ou les) noyau(x) aromatique(s) ;

- un reste acyle ou sulfonyle dérivé d'un absorbeur de structure dibenzoylméthane éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy ou alkyle inférieurs.

- 15 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le groupement Y- du dérivé kératinique chimiquement modifié de formule (I) appartient au groupe constitué par les radicaux suivants :



32

(avec $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$ ou OCH_3)

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le dérivé kératinique de formule (I) a un poids moléculaire compris entre 5 000 et 30 000.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 6, caractérisée par le fait que, lorsque le substituant Z du dérivé kératinique chimiquement modifié de formule (I) représente SR_3 , R_3 correspond à l'une des formules (II) ou (IV), R_4 est un atome d'hydrogène et p est égal à 0.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 10 7, caractérisée par le fait que le (ou les) dérivé(s) kératinique(s) de formule (I) sont présents dans des proportions en poids comprises entre 0,5 et 15 % par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une des revendication 1 à 15 8, caractérisée par le fait que le (ou les) dérivé(s) kératinique(s) de formule (I) est (ou sont) solubilisé(s) dans un solvant choisi dans le groupe constitué par l'eau, les monoalcools ou les polyols inférieurs et les solutions hydro-alcooliques.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 20 9, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un adjuvant choisi parmi les agents de surface non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, les huiles ou cires animales, minérales, végétales ou synthétiques, les dérivés siliconés, les alcools gras, les résines anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, 25 les émulsifiants, les filtres solaires compatibles avec les composés de formule (I), les solvants organiques, les épaisseurs, les opacifiants, les conservateurs, les séquestrants, les antioxydants, les parfums, les nacrants, les colorants, les agents de modification du pH, les réducteurs, les électrolytes, les oxydants, les substances naturelles, les agents 30 antiséborrhéiques, les agents anti-gras, les agents anti-pellucidaire, les agents de restructuration.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle se présente en solution sous forme de lotion, en émulsion sous forme de crème,

ou de lait, sous forme de gel, ou bien est conditionnée en aérosol.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle constitue un sham-

5 pooing et qu'elle contient, outre le composé de formule (I), un agent de surface anionique, non ionique ou amphotère dans des proportions comprises entre 2 et 50 % en poids.

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle constitue une lotion non rincée et qu'elle contient, outre le composé de formule (I), un polymère anionique, non ionique, cationique ou amphotère dans des proportions comprises entre 0,1 et 10 % et de préférence entre 0,1 et 3 % en poids.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 15 11, caractérisée par le fait qu'elle constitue une lotion à rincer et qu'elle contient, en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un composé de formule (I) et éventuellement de 0,1 à 10 % en poids d'agent de surface non ionique ou cationique.

20 15. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle constitue une émulsion non ionique à rincer et qu'elle contient au moins un composé de formule (I) en présence d'huiles et/ou d'alcools gras et d'alcools gras polyéthoxylés et d'eau.

25 16. Composition selon l'une des revendication 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle constitue une émulsion anionique à rincer et qu'elle contient au moins un composé de formule (I) et des savons.

30 17. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle constitue un gel et qu'elle contient au moins un composé de formule (I) et 0,5 à 30 % en poids d'un épaississant.